

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

REMARKS/ARGUMENTS

Applicants thank Examiner Shosho for the indication in the Advisory Action that the rejections under 35 U.S.C. § 112, first paragraph have been withdrawn. Applicants further thank the Examiner for indicating that the rejections in view of EP699711 and U.S. 6,201,090 have been withdrawn. Applicants further thank the Examiner for the helpful and courteous discussions of April 30, 2004 and May 3, 2004. During the discussion of May 3, 2004 the Examiner agreed that the Declaration provided sufficient evidence in support of patentability; however, the Examiner requested clarification of the comparability of the measurement methods JIS K7110 and ASTM D256, and clarification of the measurement units for Izod impact strength in U.S. 5,684,099.

The Office indicated in the Advisory Action of April 23, 2003 that the Declaration submitted under 37 C.F.R. § 1.132 is not sufficient for overcoming the rejections in view of Watanabe (U.S. 5,684,099).

The presently claimed invention is drawn to a propylene-ethylene block copolymer composition which comprises methylenebis(2,4-di-t-butylphenol) acid sodium phosphate (see independent Claims 1 and 4). The Office has recognized that Watanabe does not disclose or suggest “to select out methylenebis(2,4-di-t-butylphenol) acid sodium phosphate as more favorable than other nucleating agents” (page 2 of the Advisory Action of April 23, 2004). The Office also recognizes that the Declaration compares “compositions within the scope of the present claims” against compositions “within the scope of Watanabe”. The Office has further recognized that the presently claimed “invention is superior in terms of Izod impact strength at -20°C.” The Office then appears to object to the content of the Declaration on the grounds that none of the examples of the prior art patent (Watanabe) are similar enough with the examples of the claimed invention to provide a side-by-side comparison.

In the Declaration submitted on April 5, 2004, each of the examples of Watanabe are compared with five examples adhering to the limitations of the present claims. The Declaration shows that the Izod impact strength of compositions which adhere to the present claim limitations are substantially greater than the Izod impact strengths of the examples of Watanabe at -20°C. Applicants submit that the significantly greater difference in Izod impact strength for the invention examples in comparison with the examples of Watanabe demonstrate a significant improvement in the physical properties of the claimed invention in comparison to the compositions of Watanabe. In fact, each of the examples of the invention is shown to have an Izod impact strength at -20°C that is at least twice the Izod impact strength of any of the examples of Watanabe and is more than three times the Izod impact strength of some of the Watanabe examples.

The Office then states the following:

Thus, given the differences between the propylene-ethylene block copolymers utilized in the compositions of the present invention and those of Watanabe et al '099, the declaration is not persuasive given that it is not clear if the differences in the Izod impact strength between the presently claimed compositions and those of Watanabe et al are due to the differences between the block copolymers utilized or due to the differences between the nucleating agents utilized.

Applicants have submitted factual information in support of patentability demonstrating that the claimed compositions are significantly superior to the prior art compositions. As admitted by the Office, Watanabe does not disclose or suggest any preference for using the nucleating agent required in the claimed invention.

It appears that the Office is asserting that Applicants can only demonstrate the non-obviousness of the claimed compositions in view of the prior art compositions by comparing the claimed invention with compositions that comprise all of the elements of the claimed composition. In essence, it appears that the Office is requiring that Applicants compare the invention with the invention itself. (See In re Chapman, 148 USPQ 711, 714).

Although the Office asserts that Watanabe discloses a composition that is identical to the presently claimed composition, Applicants note that it would require the selection of several elements that may be suggested in the prior art including, inter alia, nucleating agent and specific copolymer blocks in order to arrive at the claimed composition. How would one of ordinary skill in the art know that a composition adhering to the present claim limitations would provide Izod impact strengths that are more than twice and nearly three times as great as any of the Izod impact strengths achieved in the compositions of Watanabe?

Watanabe may only suggest a composition comprising the elements as presently claimed but does not explicitly disclose a composition that meets all of the claim limitations. The closest prior art therefore includes those compounds actually exemplified in the patent.

During the discussion of May 3, 2004, the Examiner noted that units of measure for Izod impact strength in the Watanabe patent are expressed in units of “hr.cm/cm” whereas the units of measure for the Izod impact strength presented for the Examples of the present specification in the Declaration submitted on April 7, 2004 are presented in units of “kg.cm/cm”. The Examiner requested further information showing that the Izod impact strength measurements of Watanabe are comparable to the Izod impact strengths presented in the Declaration of April 7, 2004. Applicants note that the measurement technique ASTM D256 is comparable with the measurement method JIS K7110. ASTM D256 is used to measure the Izod impact strengths presented for the Examples of the present application. JIS K7110 is employed in EP 699711 and Watanabe.

Applicants attach herewith two U.S. patents to demonstrate that those of ordinary skill in the art would readily recognize that the measurement methods JIS K7110 and ASTM D256 closely correspond to one another. In U.S. 5,563,194 (copy attached) it is stated at column 8, lines 37-39 “values of Izod impact strength were measured with test pieces having a notch in conformity with JIS K7110, which closely corresponds with ASTM D256.” In U.S.

5,175,204, the similarity of the two test methods for Izod impact strength is noted at column 14, lines 31-33: "Test procedures were as follows: (1) Izod impact strength (notched); JIS K7110 (ASTM D256)". Further, in U.S. 5,175,204, it is disclosed in Table 1 that the correct units for measuring Izod impact strength when utilizing the JIS K7110 method is (kg·cm/cm).

As further evidence that the unit of measure (hr·cm/cm) for Izod impact strength in U.S. 5,684,099 is a typographical error Applicants submit herewith copies of JP 8-73547 (claiming priority to JP 6-214499) and JP 8-85714 (claiming priority to JP 6-222138). The afore-mentioned Japanese publications correspond to U.S. 5,684,099 (as evidenced by common priority document).

Table 3 of JP 8-73547 provides correct units of measure for Izod impact strength of (kg·cm/cm). Table 5 of JP 8-85714 provides correct units of measure for Izod impact strength of (kg·cm/cm). Therefore, the correct unit of measure of Watanabe U.S. 5,684,099 for Izod impact is (kg·cm/cm) and the data of the Declaration are comparable with the data of Watanabe U.S. 5,684,099.

Applicants submit that this information is sufficient to demonstrate that those of ordinary skill in the art readily recognize that the analytical results obtained for measuring Izod impact strength with JIS 7110 and ASTM D256 are comparable and that any difference between the analytical techniques does not account for the significant difference between the invention examples and the prior art examples as disclosed in the Declaration submitted on April 7, 2004.

Applicants therefore submit that the claimed composition is not obvious in view of the prior art on the grounds that the prior art does not explicitly disclose a composition adhering to the present claim limitations.


Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413 -2220
(OSMMN 08/03)
SUK/rac


Stefan U. Koschmieder
Registration No. 50,238

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73547

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 297/08	MRH			
4/658	MFG			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-214499	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成6年(1994)9月8日	(72)発明者	渡辺 和幸 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72)発明者	柳原 久嘉 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72)発明者	坂口 竜二 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
		(74)代理人	弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体、その製造方法およびその組成物

(57)【要約】

【目的】 剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレンブロック共重合体を提供する。

【構成】 (A) 下記(i)ないし(iv)の物性を有するプロピレン単独重合体部50～97重量%と、(B)プロピレン含有量が20～80モル%である、プロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部50～3重量% (ただし、(A) + (B) = 100重量%) からなるプロピレンブロック共重合体である。

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部分 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連鎖長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長が800以上のものの合計量 10重量%以上

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記(i)ないし(iv)の物性を有するプロピレン単独重合体部 50～97重量%と、

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連鎖長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長が800以上のものの合計量 10重量%以上

(B) プロピレン含有量が20～80モル%である、プロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部 50～3重量% (ただし、(A) + (B) = 100重量%) からなるプロピレンブロック共重合体。

【請求項2】 マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒を、更に一般式： $TiX_a \cdot Y_b$ (式中、XはCl, Br, Iのハロゲン原子を、Yは電子供与性化合物を、aは3もしくは4を、bは3以下の整数をそれぞれ表す) で示されるチタン化合物で処理後、ハロゲン含有化合物で洗浄し、更に炭化水素で洗浄して得られる改良固体触媒成分を用いてなる請求項1記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【請求項3】 請求項1記載のプロピレンブロック共重合体に少なくとも造核剤を0.05～30重量%配合したプロピレンブロック共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に機械部品、電気・電子部品、包装材料分野、エンジニアリングプラスチック代替品等に好適に用いられる、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレンブロック共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレンブロック共重合体は、従来のポリプロピレンの欠点である耐衝撃性を改善した樹脂として、自動車部品、電気・電子部品などの工業材料などに広く利用されている。該プロピレンブロック共重合体は、通常多段重合法で製造され、第一段の反応でプロピレンを重合した後、第二段の反応でプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う方法がとられている。これらの重合方法としては、例えば特公昭36-15284号公報、特公昭38-14834号公報、特公昭37-11436号公報、特開昭53-35788号公報、特開昭53-35789号公報、特開昭48-25781号公報、特開昭56-55416号公報などが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法で得られるプロピレンブロック共重合体は耐衝撃性に

優れる反面、剛性および耐熱性は逆に低下する傾向にあり、これらの改善が望まれていた。また、近年においては製品の軽量化が志向され各種物性の向上が要求されている。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレンブロック共重合体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の物性を有するプロピレン単独重合体部からなるプロピレンブロック共重合体により上記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、(A) 下記(i)ないし(iv)の物性を有するプロピレン単独重合体部 50～97重量%と、

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連鎖長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長が800以上のものの合計量 10重量%以上

(B) プロピレン含有量が20～80モル%である、プロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部 50～3重量% (ただし、(A) + (B) = 100重量%) からなるプロピレンブロック共重合体およびその製造法を提供するものである。以下、本発明を具体的に説明する。

【0005】本発明におけるプロピレンブロック共重合体(以下、「BPP」という)は、プロピレン単独重合体部と、プロピレンとエチレンまたは炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部からなる共重合体である。該 α -オレフィンとしては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは1種でもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0006】本発明におけるBPPの(A)プロピレン単独重合体部は、実質的にプロピレンの単独重合体であるが、以下の物性を有することが必要である。

(A) プロピレン単独重合体部は、(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部(以下「XI」という)が99.0重量%以上であり、好ましくは99.5重量%以上、さらに好ましくは99.7重量%以上である。XIが99.0重量%未満では剛性および耐熱性に劣る。なお、XIの測定は、ポリプロピレンを135℃のオルトキシレンにいったん溶解した後、25℃に冷却してポリマーを析出させる方法によった。

3

【0007】また、(ii) アイソタクチックペンタッド分率（以下「IP」という）は、98.0%以上である必要があり、98.5%以上が好ましく、特に99.0%以上が好適である。IPが98.0%未満では剛性および耐熱性に劣るので好ましくない。なお、IPとは、同位体炭素による核磁気共鳴（ ^{13}C -NMR）を使用して測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。その測定法は、A. Zambelli; *Macromolecules*, 6, 925 (1973)、同、8, 687 (1975) および同、13, 267 (1980) に記載された方法に従った。

【0008】また、(iii) アイソタクチック平均連鎖長（以下「N」という）は500以上、好ましくは700以上、特に好ましくは800以上である必要がある。Nが500未満では剛性および耐熱性に劣る。ここで、Nとは、ポリプロピレン分子内のメチル基のアイソタクチック部分の平均的な長さを表すものであり、その測定方法は、J. C. Randall; *Polymer Sequence Distribution*, Academic Press, New York 1977, Chapter 2) に記載されている方法に拠った。

【0009】具体的には、ポリプロピレンを1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼンの混合溶媒にポリマー濃度が10重量%となるように温度130℃に加熱して溶解する。この溶液を10mmφのガラス製試料管に入れ、IPと同様の方法で ^{13}C -NMRスペクトルを測定する。このスペクトル図の例を図1に示す。図1のaは、ポリプロピレンにおけるメチル基領域のスペクトルであり、bはそのスペクトルの拡大図である。スペクトルは、ペンタッド単位すなわち隣接するメチル基*

4

* 5個をひとつの単位として測定され、メチル基のアイソタクチシティー（構造的にはmmmm, mmmrなどの10種類がある）によって吸収ピークが異なる。図1のbに吸収ピークとアイソタクチシティーとの対応を示す。

【0010】一方、重合理論としてShan-Nong ZHUなど; *Polymer Journal*, vol. 15, No. 12, p859-868 (1983) に記載された2サイトモデルがある。すなわち、重合時の活性種が触媒側とポリマー末端の2種類あるとするものであり、触媒側は触媒支配重合、もう一方は末端支配重合と呼ばれるものである（詳細については、古川淳二; 高分子のエッセンスとトピックス2, 「高分子合成」, P73 (株) 化学同人発行 (1986) に記載されている）。

【0011】上記文献によると、結局、2サイトモデルは、

α : 触媒支配重合（エナンチオモルフィック過程）による重合末端にD体およびL体が付加する確率、すなわちアイソタクチック連鎖中の乱れの程度の指標

σ : 末端支配重合（ベルヌーイ過程）により重合末端と同じものが付加するメソ体ができる確率

ω : α サイトの割合

としてペンタッド単位でのアイソタクチシティーの異なる10種類のアイソタクチック強度を理論的に計算できる。そして、前記NMRによる測定強度と、上記理論強度とが一致するように α 、 σ および ω を最小自乗法で求め、次式により各ペンタッド単位を求める。

【0012】

【表1】

メソ体	$A_1: \text{mmmm} = \omega (1 - 5\beta + 5\beta^2) + (1 - \omega) \sigma^4$
	$A_2: \text{mmmr} = \omega (2\beta - 6\beta^2) + 2(1 - \omega) \sigma^3 (1 - \sigma)$
	$A_3: \text{rmmr} = \omega \beta^2 + (1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$
ラセミ構造	$A_4: \text{mmrr} = \omega (2\beta - 6\beta^2) + 2(1 - \omega) \sigma^3 (1 - \sigma)^2$
	$A_5: \text{mmrm} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma^3 (1 - \sigma)$
	$A_6: \text{rmrr} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma (1 - \sigma)^3$
	$A_7: \text{rmrm} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$
	$A_8: \text{rrrr} = \omega \beta^2 + 2(1 - \omega) (1 - \sigma)^4$
	$A_9: \text{mrrr} = \omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma (1 - \sigma)^3$
	$A_{10}: \text{mrrm} = \omega (\beta - 3\beta^2) + (1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$

ただし、 $\beta = \alpha (1 - \alpha)$

【0013】次に、前記J. C. Randallの文献に記載された平均連鎖長（N）の定義式；

N = メソ体の連鎖数 / メソ体のユニット数

に当てはめて求められるが、実際には次式により求める

ことができる。

$N = 1 + (A_1 + A_2 + A_3) / 0.5 (A_4 + A_5 + A_6 + A_7)$

さらに、(iv) カラム分別法による各フラクションのアイ

5

ソタクチック平均連鎖長（以下「 N_i 」という）が 800 以上のものの合計量は全体の 10 重量%以上であることが必要であり、好ましくは 30 重量%以上、特に好ましくは 50 重量%である。 N_i が 800 以上であるものの合計量が 10 重量%未満では剛性、表面硬度および耐熱性の改良効果に乏しい。

【0014】ここで、カラム分別法とは、前記キシレン抽出不溶部をパラキシレンに温度 130℃で溶解後、セライトを加え、10℃/時間の降温速度で温度 30℃まで下げ、セライトに付着させ、次に、スラリー状セライトをカラムに充填し、パラキシレンを展開液として温度 30℃から 2.5℃毎に段階的に温度を上昇し、ポリプロピレンをフラクション別に分取する方法である。詳細については、Masahiro Kakugo et al.; *Macromolecules*, vol. 21, p 314-319 (1988) に記載されている。分取したポリプロピレンの N_i は、前記 N の測定法を用いて測定される。

【0015】また、本発明における BPP の (B) プロピレンとエチレンおよび/または α -オレフィンとの共重合体部は、プロピレン含有量が 20~80 モル%であり、25~75 モル%が好ましく、特に 30~70 モル%が好適である。プロピレン含有量が 20 モル%未満では成形品の外観が著しく低下するので好ましくない。一方、80 モル%を超えると耐衝撃性が低下する。

【0016】本発明の BPP において (A) 重合体部の占める割合は、50~97 重量%であり、55~95 重量%が好ましく、とりわけ 60~90 重量%が好適である。(A) 重合体部の割合が 50 重量%未満では耐熱性が低下する。一方、97 重量%を超えると耐衝撃性および柔軟性が低下するので好ましくない。

【0017】本発明の BPP の重合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの不活性炭化水素またはプロピレンなどの液化 α -オレフィン溶媒の存在下で行うスラリー法、無溶媒下の気相重合法などにより、温度条件としては室温~130℃、好ましくは 50~90℃、圧力 2~50 kg/cm² の条件で行われる。重合工程における反応器は、当該技術分野で通常用いられるものが適宜使用でき、例えば攪拌槽型反応器、流動床型反応器、循環式反応器を用いて連続式、半回分式、回分式のいずれの方法でもよい。

【0018】本発明の BPP は、公知のチーグラ-ナツタ型触媒、例えば三塩素チタン系触媒あるいは塩化マグネシウム担持型チタン触媒では得られない。本発明の BPP を得る触媒の例としては、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒を、更に一般式： $TiX_a \cdot Y_b$ （式中、X は Cl, Br, I のハロゲン原子を、Y は電子供与性化合物を、a は 3 もしくは 4 を、b は 3 以下の整数をそれぞれ表す）で示されるチタン化合物で処

6

理後、ハロゲン含有化合物で洗浄し、更に炭化水素で洗浄して得られる改良重合触媒が挙げられる。

【0019】記式中の TiX_a は、例えば、R. P. S. Coutts, et al, *Advan. Organometal. Chem.*, 9, 135 (1970), 第 4 版新実験化学講座 17 無機錯体・キレート錯体 日本化学会丸善 (1991) p. 35, H. K. Kalkoen, et al, *J. Organomet. Chem.*, 453, 175 (1993) などに記載されているように、一般に電子供与性化合物とは容易に錯体を形成することが知られている。

【0020】X は Cl, Br, I のハロゲン原子であり、この中で好ましいのは Cl である。a は 3 もしくは 4 であるが、好ましくは 4 である。Y としては、一般に含酸素化合物、含窒素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物などが挙げられる。含酸素化合物としては、例えばアルコール類、エーテル類、エステル類、酸ハライド類、酸無水物類などが挙げられる。さらに具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、2-エチルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ナフトールなどのアルコール類；メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、アミノエーテル、ヘキシルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどのエーテル類およびジエーテル類；酢酸エチル、クロル酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、アクリル酸エチル、クロトン酸エチル、オレイン酸エチル、ステアリン酸エチル、フェニル酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸プロピル、トルイル酸ブチル、エチル安息香酸メチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸メチル、エトキシ安息香酸エチル、ケイ皮酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、炭酸エチレンなどのエステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、フタル酸クロリドなどの酸クロリド類；無水マレイン酸、無水フタル酸などの酸無水物などが挙げられる。また、これらの電子供与性化合物は、1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも好ましいものはエステル類であり、特に好ましいものはフタル酸エステル類である。Y の b は、前記 a が 3 のときは b は 1~3、a が 4 のときは 1 または 2 が好ましく、特に好ましいのは a が 4、b が 1 の場合である。

【0021】本発明の BPP は、さらに造核剤を配合することにより剛性、耐熱性および耐衝撃強度が向上す

る。該造核剤は、合成樹脂分野において結晶性樹脂に添加し、核となって結晶を成長させる効果のある物質をいい、各種の物質がある。具体例としては、例えばカルボン酸の金属塩、ジベンジリデンソルビトール誘導体、フォスフェート金属塩、タルクおよび炭酸カルシウムなどの無機フィラーなどが挙げられる。これらの造核剤は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】造核剤の添加量は、無機フィラーを除くと一般に0.05~0.5重量%であり、好ましくは0.08~0.4重量%、とりわけ0.1~0.35重量%が好適である。一方、タルクなどの無機フィラーは5~30重量%であり、7~28重量%が好ましく、特に9~25重量%が好適である。これらの造核剤の配合は、公知の混合方法、例えばポンプレnder、タンブラー、ヘンシェルミキサーなどを用いて各成分を混合し、さらにニーダー、ミキシングロール、バンパリーミキサー、押出機などを用いて溶融混合して得られる。溶融混合時の温度は、通常170~280℃であり、好ましくは190~260℃で行うとよい。得られた組成物は、公知の溶融成形法および圧縮成形法により、フィルム、シート、チューブ、ボトルなどに成形し単体での使用あるいは他の材料を積層して積層体としても使用することができる。

【0023】積層方法としては、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアクリル系などの接着剤を用いて、その他の熱可塑性樹脂を積層する、いわゆるドライラミネート成形法、共押出ラミネーション法、共押出法、共射出成形法、共押出パイプ成形法などが挙げられる。このようにして得られた多層積層体は、真空成形、圧空成形、延伸ブロー成形などの成形法を用いて、再加熱し延伸する方法により成形体とすることもできる。

【0024】さらに、本発明のBPPには、当業者に慣用されている添加剤、例えば酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、顔料、可塑剤、柔軟剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合してもよい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、各物性の測定方法を以下に示す。

【MFR】JIS K7210に準拠し、タカラ社製メルトインデクサーを使用した。

【エチレン含有量】C. J. Carman et al; *Macromolecules*, 10, 537(1977)に記載されている¹³C-NMR法に拠った。

【曲げ弾性率】JIS K7203に準拠した。

【アイゾット衝撃強度】JIS K7110に準拠し、上島製作所社製U-Fインパクトテスターを使用してノッチ付きで測定した。

【落錘衝撃強度】ASTM D3029-78に準拠し、高さ1mから重錘を落下させ、重錘の荷重を100

g毎に変更しながら、試験片20枚のうち50%が破損するときの荷重を求めた。温度は-20℃の条件で測定した。

【荷重たわみ温度】JIS K7207B法に準拠し、荷重4.6kgで測定した。

【ロックウェル硬度】JIS K7202に準拠しスケールRで測定した。

【表面光沢度】JIS K7205に準拠し、日本電色工業社製VG-1D型グロスメーターを用いた。

【0026】また、使用したBPPの製造例を以下に示す。

(a) 固体触媒の調製

無水塩化マグネシウム56.8gを、無水エタノール100g、出光興産社製ワセリンオイル(CP15N)500mlおよび信越シリコン社製シリコン油(KF96)500mlからなる混合液に窒素雰囲気下、120℃で完全溶解した。この混合物を特殊機化工業社製TKホモミキサーを用いて120℃、3000回転/分で3分間攪拌した。次いで、攪拌を維持しながら2リットルの無水ヘプタン中に0℃以下を維持するように冷却しながら移送した。得られた白色固体は無水ヘプタンで十分洗浄し、室温下で真空乾燥した。得られた白色固体30gを無水ヘプタン200ml中に懸濁させ、0℃で攪拌しながら四塩化チタン500mlを1時間かけて滴下した。次に、加熱を始めて40℃になったところでフタル酸ジイソブチル4.96gを加え、100℃まで約1時間で上昇させた。100℃で2時間反応した後、熱時ろ過にて固体部分を採取した。得られた固体部分に四塩化チタン500mlを加え、攪拌下120℃で1時間反応した後、再度熱時ろ過にて固体部分を採取し、60℃のヘキサン1リットルで7回、さらに室温のヘキサン1リットルで3回洗浄した。

【0027】(b) TiCl_4 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$]の調製

四塩化チタン19gを含むヘキサン1リットルの溶液に、フタル酸ジイソブチル27.8gを、0℃を維持しながら約30分間で滴下した。滴下終了後、40℃に昇温し30分間反応した。反応終了後、固体部分を採取しヘキサン500mlで5回洗浄し目的物を得た。

【0028】(c) 重合触媒成分の調製

上記(a)で得られた固体触媒20gをトルエン300mlに懸濁させ、25℃で上記(b)で得られた TiCl_4 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$] 5.2gで1時間処理して担持させた。担持終了後、熱時ろ過にて固体部分を採取し、トルエン300mlと四塩化チタン10mlに再懸濁させ、90℃で1時間攪拌洗浄し、熱時ろ過にて固体部分を採取し、その後、この反応物つを90℃のトルエン500mlで5回、室温のヘキサン500mlで3回洗浄した。

【0029】予備重合

窒素雰囲気下、内容積3リットルのオートクレーブ中に、*n*-ヘプタン500ml、トリエチルアルミニウム6.0g、ジシクロペンチルジメトキシシラン3.9g、および上記(c)で得られた重合触媒成分10gを投入し、0~5℃の温度範囲で5分間撹拌した。次に、重合触媒成分1gあたり10gのプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃の温度範囲で1時間予備重合した。得られた予備重合固体触媒成分は、*n*-ヘプタンで500mlで3回洗浄を行い、以下の本重合に使用した。

【0030】本重合

(1) 第一段重合；窒素雰囲気下、内容積60リットルの撹拌機付きオートクレーブに上記の方法で調製された予備重合固体触媒2.0g、トリエチルアルミニウム11.4g、ジシクロペンチルジメトキシシラン6.84gを入れ、次いでプロピレン18kg、プロピレンに対して13000モルppmになるように水素を装入し、70℃まで昇温し1時間重合を行った。その後、未反応のプロピレンを除去し重合を終結させた。反応終了後、反応生成物をサンプリングした。

(2) 第二段重合；第一段重合終了後、液体プロピレンを除去し、温度75℃でエチレン/プロピレン=40/60(モル比)の混合ガス2.2Nm³/時間、水素20Nリットル/時間の供給速度で40分間共重合した。重合終了後、未反応ガスを除去し重合を終結した。その結果、エチレン含有量が9.7重量%およびMFRが17.8g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体(以下「BPP1」という)8.0kgを得た。

【0031】同様に、第一段重合時の水素装入量、第二段重合時の重合時間、エチレン量を調整し、エチレン含有量が10.5重量%およびMFRが8.1g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体(以下「BPP2」という)ならびにエチレン含有量が8.4重量%およびMFRが16.7g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体(以下「BPP3」)*

*という)を得た。また、第二段重合の際、さらにブテン-1を供給した以外はBPP1と同様に、エチレン含有量が8.4重量%、ブテン-1含有量が0.7重量%およびMFRが16.7g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体(以下「BPP4」という)を得た。

【0032】さらに、比較例用として次の2種類のBPPを用いた。東ソー・アクゾ社製AA型三塩化チタン6.0g、ジエチルアルミニウムクロライド23.5gを触媒成分として用い、プロピレン18kg、プロピレンに対して8000モルppmになるように水素を装入し、70℃まで昇温し、以下BPP1と同様に重合した結果、エチレン含有量が9.8重量%およびMFRが18.2g/10分であるもの(以下「BPP5」という)、および前記(a)で調整された触媒を用いたことおよび第一段重合時の水素量を9300モルppmとした以外はBPP1と同様に重合を行い、エチレン含有量が10.1重量%およびMFRが18.4g/10分であるもの(以下「BPP6」という)を得た。

【0033】以上の共重合体の第一段重合終了時にサンプリングした、プロピレン単独重合体部について、X_I、I_P、NおよびN_fを測定した。その結果を表2に示す。なお、I_Pの測定条件は以下のとおりである。

測定器 日本電子社製 JNM-GSX400
測定モード : プロトンデカップリング法
パルス幅 : 8.0μs
パルス繰返時間 : 3.0s
積算回数 : 20000回
溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/
重ベンゼンの混合溶媒(75/25重量%)
内部循環 : ヘキサメチルジシロキサン
試料濃度 : 300mg/3.0ml溶媒
測定温度 : 120℃

【0034】

【表2】

BPPの種類	X _I (重量%)	I _P (%)	N (-)	N _f (重量%)
BPP1	99.5	99.5	816	82
BPP2	99.5	99.5	678	74
BPP3	99.5	99.4	721	77
BPP4	99.4	99.3	592	68
(比較用) BPP5	98.5	97.7	211	1以下
BPP6	98.8	98.8	301	6

【0035】さらに、造核剤として*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウムを用いた。

【0036】実施例1~7、比較例1~4

表3に種類および配合量が示されているBPPおよび造核剤ならびに安定剤としてジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール 0.05重量%、ペンタエリスリチル-テトラキ

ス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート 0.10重量%およびカルシウムステアレート 0.10重量%を配合し、川田製作所社製スーパーミキサー(SMV20型)を用いて混合し、ナカタニ機械社製二軸押出機(AS30型)を用いてペレット化した。得られた各ペレットを東芝機械社製

射出成形機（IS-170FII）を用いて、温度220℃、金型冷却温度50℃で各試験片を作製した。得られた試験片を相対湿度50%、温度23℃の恒温室に2日放置後、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付き）、落錘衝撃強度、荷重たわみ温度、ロックウェル硬*

*度および表面光沢度を測定した。得られた結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

	BPPの種類	造核剤配合量 (重量%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット衝撃強度 (ノッチ付) (kg・cm/cm)		落錘衝撃強度 -20℃ (kg・cm)	荷重 たわみ温度 (℃)	ロックウェル 表面硬度 (Rスケール)	表面光沢度 (%)
				23℃	-20℃				
実施例1	BPP1	—	14600	6.9	4.1	241	128	95	59
" 2	BPP2	—	14300	6.9	4.0	225	127	93	59
" 3	BPP3	—	14900	6.7	4.0	236	128	96	58
" 4	BPP4	—	14000	7.1	4.5	248	124	90	57
" 5	BPP1	0.4	16600	6.8	4.0	232	134	99	64
" 6	BPP2	0.4	16500	6.5	4.0	211	134	97	63
" 7	BPP4	0.2	16200	6.8	4.1	235	132	97	61
比較例1	BPP5	—	11600	5.3	3.1	165	110	90	51
" 2	BPP6	—	12800	5.3	3.0	167	119	93	53
" 3	BPP5	0.4	13400	5.4	3.0	152	115	92	54
" 4	BPP6	0.4	14800	5.3	3.2	178	125	94	55

【0038】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるので、特に自動車部品、電気・電子部品、包装材料分野などに有用である。

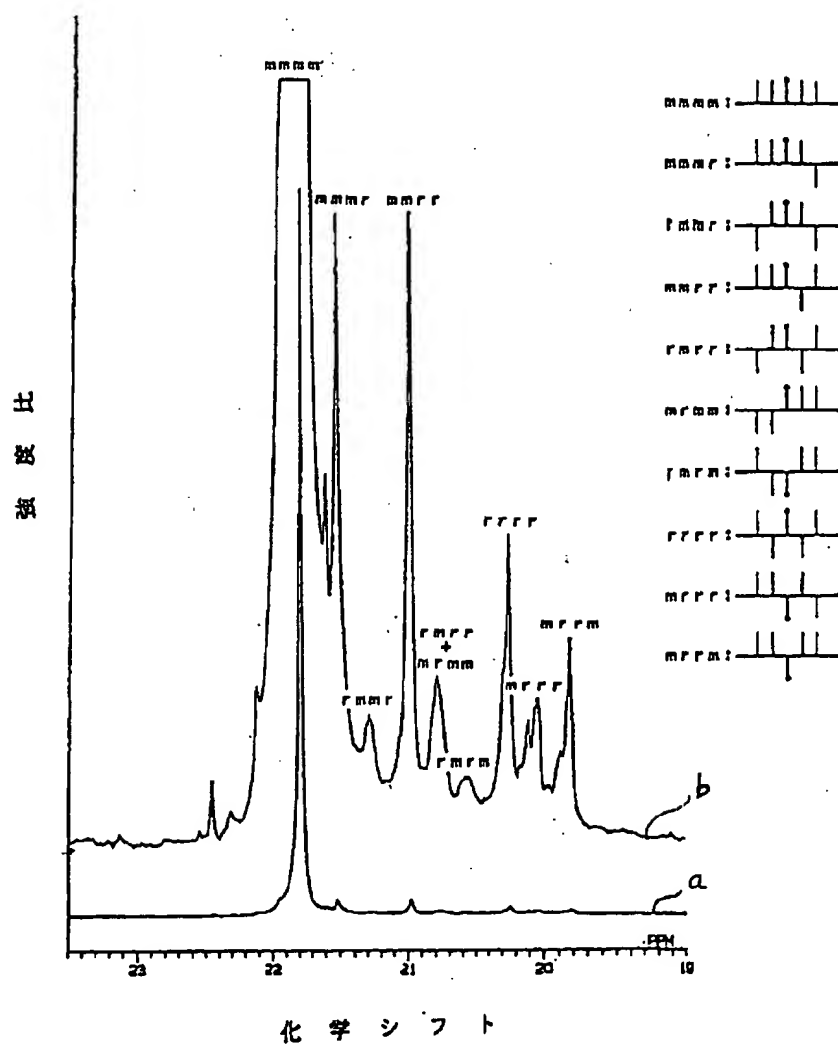
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリプロピレンのメチル領域における核磁気共鳴スペクトルの例である。

【符号の説明】

- a … スペクトル図
b … aの拡大図

【図1】



ポリプロピレンのメチル領域における核磁気共鳴スペクトル

US 5,684,099 特開

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85714

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) IntCl. ⁴ C 08 F 297/08	識別記号 MRH	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
---	-------------	--------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-222138	(71) 出願人 000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日 平成6年(1994)9月16日	(72) 発明者 渡辺 和幸 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
	(72) 発明者 柳原 久高 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
	(72) 発明者 坂口 竜二 大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内
	(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体、その製造方法およびその組成物

(57) 【要約】

【目的】 剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレンブロック共重合体を提供する。

【構成】 下記(i) ないし(iv)の物性を有するポリプロピレン部 (a) 50~97重量%と、特定の条件をすべて満足するプロピレンとエチレンおよび/または炭素数4~12の α -オレフィンとの共重合体部 (b) 50~3重量%からなるプロピレンブロック共重合体。

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連続長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連続長が800以上のものの合計量 10重量%以上

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (i) ないし (iv) の物性を有するポリプロピレン部 (a) 50～97重量%と、

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連鎖長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長が800以上のものの合計量 10重量%以上

下記 (v)～(viii) の条件をすべて満足するプロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部 (b) 50～30重量%

(v) 2サイトモデルによる平均プロピレン含量 (F P) 20～80モル%

(vi) 2サイトモデルにおいてプロピレンを優先的に重合する活性点で生成する共重合体 (P_{II}) のプロピレン含量 (P_P) 65～90モル%

(vii) P_{II} が共重合体中に占める割合 (P_n) 0.40～0.90

(viii) 2サイトモデルによるブロック性 (C S D) 1.8～5.0

からなるプロピレンブロック共重合体。

【請求項 2】 マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒を、更に一般式: T₁ X_a · Y_b (式中、XはCl, Br, Iのハロゲン原子を、Yは電子供与性化合物を、aは3もしくは4を、bは3以下の整数をそれぞれ表す) で示されるチタン化合物で処理後、ハロゲン含有化合物で洗浄し、更に炭化水素で洗浄して得られる改良重合触媒を用いて重合して得られる請求項1記載のプロピレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項 3】 請求項1記載のプロピレンブロック共重合体に少なくとも造核剤 0.05～30重量%を配合してなるプロピレンブロック共重合体樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に機械部品、電気・電子部品、包装材料分野、エンジニアリングプラスチック代替品等に好適に用いられる、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレンブロック共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは、一般に安価であり、かつその特長である軽快性、透明性、機械的強度、耐熱性、耐薬品性などの性質を生かし、自動車部品、電気・電子部品などの工業材料、各種包装材料などに広く利用されている。近年、製品の高機能化あるいはコスト低減に伴い、これらの材料に対する特性向上が強く要望さ

れている。

【0003】 ポリプロピレンの剛性、耐衝撃性、耐熱性などを改良する方法として、例えばエチレン-プロピレンブロック共重合体にエチレン-プロピレンゴムおよび造核剤を配合する方法 (特公昭60-3420号公報など) あるいはエチレン-プロピレンゴム、エチレン共重合体および無機フィラーを配合する方法 (特開平4-275351号公報、特開平5-5051号公報、特開平5-08097号公報、特開平5-88088号公報など) などが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記方法では、いずれも特性の一部を改良するものではあるが、耐熱性および剛性についてはいまだ不十分である。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるプロピレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の物性を有するプロピレンブロック共重合体により上記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記 (i) ないし (iv) の物性を有するポリプロピレン部 (a) と、

(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 99.0重量%以上

(ii) アイソタクチックペンタッド分率 98.0%以上

(iii) アイソタクチック平均連鎖長 500以上

(iv) カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長が800以上のものの合計量 10重量%以上

下記 (v)～(viii) の条件をすべて満足するプロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部 (b)

(v) 2サイトモデルによる平均プロピレン含量 (F P) 20～80モル%

(vi) 2サイトモデルにおいてプロピレンを優先的に重合する活性点で生成する共重合体 (P_{II}) のプロピレン含量 (P_P) 65～90モル%

(vii) P_{II} が共重合体中に占める割合 (P_n) 0.40～0.90

(viii) 2サイトモデルによるブロック性 (C S D) 1.8～5.0

からなるプロピレンブロック共重合体を提供するものである。以下、本発明を詳しく説明する。

【0006】 本発明におけるプロピレンブロック共重合体 (以下「BPP」という) は、ポリプロピレン部

(a) と、プロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体部 (b) からなるブロック共重合体である。本発明のBPPは、第1段

の反応で生成するポリプロピレン部 (a) が次の物性を有することが必要である。

【0007】すなわち、(i) 25℃におけるキシレン抽出不溶部 (以下「XI」という) が99.0重量%以上であり、好ましくは99.5重量%以上、さらに好ましくは99.7重量%以上である。XIが99.0重量%未満では剛性および耐熱性に劣る。なお、XIの測定は、ポリプロピレンを135℃のオルトキシレンにいったん溶解した後、25℃に冷却してポリマーを析出させる方法によった。

【0008】また、(ii) アイソタクチックペンタッド分率 (以下「IP」という) は、98.0%以上である必要があり、98.5%以上が好ましく、特に99.0%以上が好適である。IPが98.0%未満では剛性および耐熱性に劣るので好ましくない。

【0009】なお、IPとは、同位体炭素による核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。その測定法は、A.Zambelli; *Macromolecules*, 5, 925 (1973)、同 8, 687 (1975) および同 13, 267 (1980) に記載された方法に従った。

【0010】また、(iii) アイソタクチック平均連鎖長 (以下「N」という) は500以上、好ましくは700以上、特に好ましくは800以上である必要がある。Nが500未満では剛性および耐熱性に劣る。なお、Nとは、ポリプロピレン分子内のメチル基のアイソタクチック部分の平均的な長さを表すものであり、その測定方法は、J.C.Randall; *Polymer Sequence Distribution*, Academic Press, New York, 1977, Chapter 2) に記載されている方法に基った。具体的には、ポリプロピレンを1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼンの混合溶液にポリマー濃度が10重量%となるように温度130℃に加熱して溶解する。この溶液を10mmφのガラス製試験管に入れ、IPと同様の方法で ^{13}C -NMRスペク

トルを測定する。このスペクトル図の例を図1に示す。図1のaは、ポリプロピレンにおけるメチル基領域のスペクトルであり、bはそのスペクトルの拡大図である。スペクトルは、ペンタッド単位すなわち隣接するメチル基5個をひとつの単位として測定され、メチル基のアイソタクチシティ (構造的にはmmmm, mmmrなどの10種類がある) によって吸収ピークが異なる。図1のbに吸収ピークとアイソタクチシティとの対応を示す。

【0011】一方、重合理論として Shian-Nong et al; *Polymer Journal*, vol. 15, No. 12, p859-868 (1983) に記載された2サイトモデルがある。すなわち、重合時の活性種が触媒側とポリマー末端の2種類あるとするものであり、触媒側は触媒支配重合、もう一方は末端支配重合と呼ばれるものである (詳細については、古川淳二: 高分子のエッセンスとトピックス2, 「高分子合成」, P 73 (株) 化学同人発行 (1986) に記載されている)。

【0012】上記文献によると、結局、2サイトモデルは、

α : 触媒支配重合 (エナンチオモルフィック過程) による重合末端にD体およびL体が付加する確率、すなわちアイソタクチック連鎖中の乱れの程度の指標

σ : 末端支配重合 (ベルヌーイ過程) により重合末端と同じものが付加するメソ体ができる確率

ω : α サイトの割合

としてペンタッド単位でのアイソタクチシティの異なる10種類のアイソタクチック強度を理論的に計算できる。そして、前記NMRによる測定強度と、上記理論強度とが一致するように α 、 σ および ω を最小自乗法で求め、式式により各ペンタッド単位を求める。

【0013】

【表1】

メ ソ 体	$A_1 : \text{mmmm} = \omega (1 - 5\beta + 5\beta^2) + (1 - \omega) \sigma^4$
	$A_2 : \text{mmmr} = \omega (2\beta - 6\beta^2) + 2(1 - \omega) \sigma^3 (1 - \sigma)$
	$A_3 : \text{rmmr} = \omega \beta^2 + (1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$
ラ セ ミ 構 造	$A_4 : \text{mmrr} = \omega (2\beta - 6\beta^2) + 2(1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$
	$A_5 : \text{mmrn} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma^3 (1 - \sigma)$
	$A_6 : \text{rrrr} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma (1 - \sigma)^3$
	$A_7 : \text{rrrn} = 2\omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$
	$A_8 : \text{rrrr} = \omega \beta^2 + 2(1 - \omega) (1 - \sigma)^4$
	$A_9 : \text{rrrr} = \omega \beta^2 + 2(1 - \omega) \sigma (1 - \sigma)^3$
	$A_{10} : \text{rrrn} = \omega (\beta - 3\beta^2) + (1 - \omega) \sigma^2 (1 - \sigma)^2$

ただし、 $\beta = \alpha (1 - \alpha)$

【0014】次に、前記 J.C.Randallの文献に記載され た平均連鎖長 (N) の定義式: $N = \text{メソ体の連鎖数} / \text{メ}$

ソ体のユニット数に当てはめ、実際には次式により求めることができる。

$$N = 1 + (\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3) / 0.5 (\Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6 + \Lambda_7)$$

【0015】さらに、(iv)カラム分別法による各フラクションのアイソタクチック平均連鎖長（以下「 N_r 」という）が800以上のものの合計量は全体の10重量%以上であることが必要であり、好ましくは30重量%以上、特に好ましくは50重量%である。 N_r が800以上であるものの合計量が10重量%未満では剛性、表面硬度および耐熱性の改良効果に乏しい。

【0016】ここで、カラム分別法とは、前記キシレン抽出不溶部をパラキシレンに温度130℃で溶解後、セライトを加え、10℃/時間の降温速度で温度30℃まで下げ、セライトに付着させ、次に、スラリー状セライトをカラムに充填し、パラキシレンを展開液として温度30℃から2、5℃毎に段階的に温度を上昇し、ポリプロピレンをフラクション別に分取する方法である。詳細については、Masahiro Kakugo et al; Macromolecules, vol. 21, p314-319(1988)に記載されている。分取したポリプロピレンの N_r は、前記 N の測定法を用いて測定される。

【0017】また、本発明のBPPは、第二段の反応で生成するプロピレン- α -オレフィン共重合体(b)が以下の条件をすべて満足することが必要である。ここで、プロピレン- α -オレフィン共重合体の2サイトモデルについて、プロピレン-エチレン共重合体を例にとり説明する。プロピレン-エチレン共重合体の同位体炭素による核磁気共鳴(^{13}C -NMR)スペクトルの例を図2に示す。該スペクトルは連鎖分布(エチレンとプロ

ピレンの並び方)の違いで(1)~(10)に示す10個のピークが現れる。この連鎖の名称は、Carman, C. J. et al; Macromolecules, Vol. 10, p536-544(1977)に記載があり、その名称を図3に示す。このような連鎖は、共重合の反応機構を仮定すると反応確率(P)として表すことができ、全体のピーク強度を1にしたときの各(1)~(10)のピークの相対強度はPをパラメーターとしたベルヌーイ統計による確率方程式として表すことができる。

【0018】例えば、(1)S $\alpha\alpha$ の場合、プロピレン単位を記号p、エチレン単位を記号eとすると、これとつらなる連鎖は[pppp]、[ppoe]、[eppp]の3通りであり、これらをそれぞれ反応確率(P)で表し、足し合わせる。残りの(2)~(10)のピークについても同様な方法で式を立て、これら10個の式と実際に測定したピーク強度が最も近くなるようにPを最適化することにより求めることができる。

【0019】2サイトモデルは、この反応機構を仮定するモデルであり、H. N. CHENG; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 35, p1639-1650(1988)に記載がある。すなわち、触媒を用いてプロピレンとエチレンを共重合するモデルにおいて、プロピレンを優先的に重合する活性点で生成する共重合体(P_p)のプロピレン含量(P_r)とエチレンを優先的に重合する活性点で生成する共重合体のプロピレン含量(P_r')の2つを仮定し、さらにPが共重合体中に占める割合(P_n)をパラメーターとすると、次の表2に示す確率方程式が得られる。

【0020】

【表2】

シグナル	2 サイトモデルの確率方程式
(1) S $\alpha\alpha$	$P_p^2 \times P_{r1} + P_r'^2 \times (1 - P_{r1})$
(2) S $\alpha\gamma$	$(-2P_p^2 + 2P_r'^2) \times P_{r1} + (-2P_r'^2 + 2P_p^2) \times (1 - P_{r1})$
(3) S $\alpha\delta$	$(2P_p^2 - 4P_r'^2 + 2P_r) \times P_{r1} + (2P_r'^2 - 4P_p^2 + 2P_p) \times (1 - P_{r1})$
(4) T $\delta\delta$	$(P_p^2 - 2P_r'^2 + P_r) \times P_{r1} + (P_r'^2 - 2P_p^2 + P_r') \times (1 - P_{r1})$
(5) S $\gamma\gamma$ + T $\beta\delta$	$(P_p^2 - 4P_r'^2 + 3P_r^2) \times P_{r1} + (P_r'^2 - 4P_p^2 + 3P_p^2) \times (1 - P_{r1})$
(6) S $\gamma\delta$	$(-2P_p^2 + 6P_r'^2 - 6P_r^2 + 2P_r) \times P_{r1} + (-2P_r'^2 + 6P_p^2 - 6P_r' + 2P_p) \times (1 - P_{r1})$
(7) S $\delta\delta$	$(P_p^2 - 5P_r'^2 + 3P_r^2 - 7P_r + 2) \times P_{r1} + (P_r'^2 - 5P_p^2 + 3P_p^2 - 7P_p' + 2) \times (1 - P_{r1})$
(8) T $\beta\beta$	$P_p^2 \times P_{r1} + P_r'^2 \times (1 - P_{r1})$
(9) S $\beta\delta$	$(2P_p^2 - 4P_r'^2 + 2P_r) \times P_{r1} + (2P_r'^2 - 4P_p^2 + 2P_p) \times (1 - P_{r1})$
(10) S $\beta\beta$	$(-P_p^2 + P_r^2) \times P_{r1} + (-P_r'^2 + P_p'^2) \times (1 - P_{r1})$

【0021】先に述べた ^{13}C -NMRスペクトルの相対強度と、表2に示す確率方程式が一致するように P_r 、 P_r' および P_n の3個のパラメーターを最適化することにより求められる。

【0022】本発明の(v)平均プロピレン含量(FP)は、上記3個のパラメーターを用いて次式で求められる。

$$FP = P_r \times P_n + P_r' \times (1 - P_n) \quad (\text{モル\%})$$

上記式で求められるFPは20~80モル%であり、好ましくは25~75モル%であり、さらに好ましくは30~70モル%である。FPが20モル%未満では成形品の外観が著しく低下する。一方、80モル%を超えると耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0023】また、上記のパラメーターのうち(vi)PPは65~90モル%であり、68~88モル%が好ましく、とりわけ70~85モル%が好適である。PPが65モル%未満では剛性および耐熱性が低下する。一方、90モル%を超えると耐衝撃性が損なわれるので好ましくない。

【0024】さらに、(vii)PIは0.40~0.90であり、0.45~0.85が好ましく、とりわけ0.48~0.82が好適である。PIが0.40未満では剛性および耐熱性が低下する。一方、0.90を超えると耐衝撃性が損なわれるので好ましくない。

【0025】最後に、(viii)ブロック性(CSD)とは、エチレンとプロピレンの反応性比のことであり、この定義は、高分子会誌、「共重合1反応解析」p5~13、培風館発行(1975)の方法に従った。すなわち、図2のスペクトルにおける各ピークの強度比(R1)を用いて次式で表される。

$$CSD = [(0.5 \times R7 + 0.25 \times R6 + 0.5 \times R3) \times R1] / [0.5 \times (R2 + R3)]^2$$

上式で得られるCSDは1.8~5.0であり、2.0~4.5が好ましく、とりわけ2.5~4.0が好適である。CSDが1.8未満では剛性および耐熱性が低下する。一方、5.0を超えると低温における耐衝撃性が損なわれるので好ましくない。

【0026】本発明のBPP中に占めるプロピレン- α -オレフィン共重合体(b)の割合は3~50重量%であり、5~45重量%が好ましく、とりわけ10~40重量%が好適である。(b)の割合が3重量%未満では耐衝撃強度が低下する。一方、50重量%を超えると剛性および耐熱性が阻害されるので好ましくない。

【0027】本発明のBPPの重合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの不活性炭化水素またはプロピレンなどの液体 α -オレフィン溶媒の存在下で行うスラリー法、無溶媒下の気相重合法などにより、温度条件としては室温~130℃、好ましくは50~90℃、圧力2~50 kg/cm²の条件で行われる。重合工程における反応器は、当該技術分野で通常用いられるものが適宜使用でき、例えば攪拌槽型反応器、流動床型反応器、循環式反応器を用いて連続式、半回分式、回分式のいずれの方法でもよい。具体的には、公知の多段重合法を用いて得られる。すなわち、第1段の反応でプロピレンを重合した後、第2段の反応でプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う方法であり、例えば、特公昭36-15284号公報、特公昭38-14834号公報、特開昭53-35788号公報、特開昭53-35789号公報、特開昭56-55416号公報などに記載

されている。

【0028】本発明のBPPは、公知のチーグラー・ナッタ型触媒、例えば三塩化チタン系触媒あるいは塩化マグネシウム担持型チタン触媒では得られない。本発明のBPPを得る触媒の例としては、マグネシウム化合物、チタン化合物、ハロゲン含有化合物および電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒を、更に一般式: $TiX_a \cdot Yb$ (式中、XはCl, Br, Iのハロゲン原子を、Yは電子供与性化合物を、aは3もしくは4を、bは3以下の整数をそれぞれ表す) で示されるチタン化合物で処理後、ハロゲン含有化合物で洗浄し、更に炭化水素で洗浄して得られる改良重合触媒が挙げられる。

【0029】上記式中の TiX_a は、例えば、R.P.S. Co utts, et al, Advan. Organometal. Chem., 9, 135 (1970), 第4版新実験化学講座 17 無機錯体・キレート錯体 日本化学会丸善(1991) p.35, H.K. Kalkoen, et al, J. Organomet. Chem., 453, 175 (1993)などに記載されているように、一般に電子供与性化合物とは容易に錯体を形成することが知られている。

【0030】XはCl, Br, Iのハロゲン原子であり、この中で好ましいのはClである。aは3もしくは4であるが、好ましくは4である。Yとしては、一般に含酸素化合物、含窒素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物などが挙げられる。含酸素化合物としては、例えばアルコール類、エーテル類、エステル類、酸ハライド類、酸無水物類などが挙げられる。これらの電子供与性化合物は、1種でもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも好ましいものはエステル類であり、特に好ましいものはフタル酸エステル類である。Yのbは、前記aが3のときはbは1~3、aが4のときは1または2が好ましく、特に好ましいのはaが4、bが1の場合である。

【0031】本発明のBPPは、さらに造核剤を配合することにより剛性、耐熱性および耐衝撃強度が向上する。該造核剤は、合成樹脂分野において結晶性樹脂に添加し、核となって結晶を成長させる効果のある物質をいい、各種の物質がある。具体例としては、例えばカルボン酸の金属塩、ジベンジリデンソルビトール誘導体、フオスフェート金属塩、タルクおよび炭酸カルシウムなどの無機フィラーなどが挙げられる。これらの造核剤は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】造核剤の添加量は、無機フィラーを除くと一般に0.05~0.5重量%であり、好ましくは0.08~0.4重量%、とりわけ0.1~0.35重量%が好適である。一方、タルクなどの無機フィラーは5~30重量%であり、7~28重量%が好ましく、特に9~25重量%が好適である。これらの造核剤の配合は、公知の混合方法、例えばリボンブレンダー、クンプラー、ヘンシェルミキサーなどを用いて各成分を混合し、さらにニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサ

一、押出機などを用いて熔融混合して得られる。熔融混合時の温度は、通常 170~280℃であり、好ましくは 190~260℃で行うとよい。得られた組成物は、公知の熔融成形法および圧縮成形法により、フィルム、シート、チューブ、ボトルなどに成形し単体での使用あるいは他の材料を積層して積層体としても使用することができる。

【0033】積層方法としては、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアクリル系などの接着剤を用いて、その他の熱可塑性樹脂を積層する、いわゆるドライラミネート成形法、共押出ラミネーション法、共押出法、共射出成形法、共押出パイプ成形法などが挙げられる。このようにして得られた多層積層体は、真空成形、圧空成形、延伸ブロー成形などの成形法を用いて、再加熱し延伸する方法により成形体とすることもできる。

【0034】さらに、本発明の BPP には、当業者に慣用されている系添加剤、例えば酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、顔料、可塑剤、柔軟剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合してもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、各物性の測定方法を以下に示す。

【MFR】JIS K7210 に準拠し、タカラ社製メルトインデクサーを使用した。

【エチレン含有量】C.J. Carman et al: Macromolecules, 10, 537 (1977) に記載されている¹³ C-NMR 法に拠った。

【曲げ弾性率】JIS K7203 に準拠した。

【アイソット衝撃強度】JIS K7110 に準拠し、ノッチ付きで測定した。

【落錐衝撃強度】ASTM D3029-78 に準拠し、高さ 1m から重錘を落下させ、重錘の荷重を 100g 毎に変更しながら、試験片 20 枚のうち 50% が破壊するときの荷重を求めた。温度は -20℃ の条件で測定した。

【荷重たわみ温度】JIS K7207B 法に準拠し、荷重 4.6kg で測定した。

【0036】【ロックウェル硬度】JIS K7202 に準拠しスケール R で測定した。また、使用した BPP の製造例を以下に示す。

(イ) 固体触媒の調製

無水塩化マグネシウム 56.8g を、無水エタノール 100g、出光興産社製ワセリンオイル (CP15N) 500ml および信越シリコン社製シリコーン油 (KF96) 500ml からなる混合液に窒素雰囲気下、120℃ で完全溶解した。この混合物を特殊機化工業社製 TK 球ミキサーを用いて 120℃、3000 回転/分で 3 分間攪拌した。次いで、攪拌を維持しながら 2 リットルの無水ヘプタン中に 0℃ 以下を維持するように冷却し

ながら移送した。得られた白色固体は無水ヘプタンで十分洗浄し、室温下で真空乾燥した。得られた白色固体 30g を無水ヘプタン 200ml 中に懸濁させ、0℃ で攪拌しながら四塩化チタン 500ml を 1 時間かけて滴下した。次に、加熱を始めて 40℃ になったところでフタル酸ジイソブチル 4.96g を加え、100℃ まで約 1 時間で上昇させた。100℃ で 2 時間反応した後、熟時ろ過にて固体部分を採取した。得られた固体部分に四塩化チタン 500ml を加え、攪拌下 120℃ で 1 時間反応した後、再度熟時ろ過にて固体部分を採取し、60℃ のヘキサン 1 リットルで 7 回、さらに室温のヘキサン 1 リットルで 3 回洗浄した。

【0037】(ロ) $TiCl_4$ $[C_6H_4(COO^iC_4H_9)_2]$ の調製

四塩化チタン 19g を含むヘキサン 1 リットルの溶液に、フタル酸ジイソブチル 27.8g を、0℃ を維持しながら約 30 分間滴下した。滴下終了後、40℃ に昇温し 30 分間反応した。反応終了後、固体部分を採取しヘキサン 500ml で 5 回洗浄し目的物を得た。

【0038】(ハ) 重合触媒成分の調製

上記(イ)で得られた固体触媒 20g をトルエン 300ml に懸濁させ、25℃ で上記(ロ)で得られた $TiCl_4$ $[C_6H_4(COO^iC_4H_9)_2]$ 5.2g で 1 時間処理して担持させた。担持終了後、熟時ろ過にて固体部分を採取し、トルエン 300ml と四塩化チタン 10ml に再懸濁させ、90℃ で 1 時間攪拌洗浄し、熟時ろ過にて固体部分を採取し、その後、この反応物を 0℃ のトルエン 500ml で 5 回、室温のヘキサン 500ml で 3 回洗浄した。

【0039】予備重合

窒素雰囲気下、内容積 3 リットルのオートクレーブ中に、n-ヘプタン 500ml、トリエチルアルミニウム 6.0g、ジシクロベンチルジメトキシシラン 3.9g、および上記(ハ)で得られた重合触媒成分 10g を投入し、0~5℃ の温度範囲で 5 分間攪拌した。次に、重合触媒成分 1g あたり 10g のプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃ の温度範囲で 1 時間予備重合した。得られた予備重合固体触媒成分は、n-ヘプタンで 500ml で 3 回洗浄を行い、以下の本重合に使用した。

【0040】本重合

(1) 第一段重合：窒素雰囲気下、内容積 60 リットルの攪拌機付きオートクレーブに上記の方法で調製された予備重合固体触媒 2.0g、トリエチルアルミニウム 1.4g、ジシクロベンチルジメトキシシラン 6.84g を入れ、次いでプロピレン 18kg、プロピレンに対して 13000 モル ppm になるように水を装入し、75℃ まで昇温し 1 時間重合を行った。その後、未反応のプロピレンを除去し重合を終結させた。反応終了後、反応生成物をサンプリングした。

【0041】(2) 第二段重合；第一段重合終了後、液体プロピレンを除出し、温度75℃でエチレン／プロピレン＝40／60（モル比）の混合ガス2.2Nm³/時間、水素20Nリットル/時間の供給速度で40分間共重合した。重合終了後、未反応ガスを除去し重合を終結した。その結果、エチレン含有量が9.5重量%およびMFRが18.9g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体（以下「BPP1」という）8.6kgを得た。

【0042】同様にして、第一段重合時の水素装入量、第二段重合時の重合時間、エチレン量を調整し、エチレン含有量が10.8重量%およびMFRが7.3g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体（以下「BPP2」という）ならびにエチレン含有量が6.1重量%およびMFRが26.8g/10分であるプロピレン-エチレンブロック共重合体（以下「BPP3」という）を得た。また、第二段重合の際、さらにブテン-1を供給した以外はBPP1と同様にして、エチレン含有量が7.8重量%、ブテン-1含有量が0.7重量%およびMFRが15.3g/10分であるプロピレン

-エチレンブロック共重合体（以下「BPP4」という）を得た。

【0043】さらに、比較例用として次の2種類のBPPを用いた。東ソー・アクリン社製AA型三塩化チタン6.0g、ジエチルアルミニウムクロライド23.5gを触媒成分として用い、プロピレン18kg、プロピレンに対して8000モルppmになるように水素を装入し、70℃まで昇温し、以下BPP1と同様にして重合した結果、エチレン含有量が9.8重量%およびMFRが18.2g/10分であるもの（以下「BPP5」という）、および前記（イ）で調製された触媒を用いたことおよび第一段重合時の水素量を9300モルppmとした以外はBPP1と同様にして重合を行い、エチレン含有量が10.1重量%およびMFRが18.4g/10分であるもの（以下「BPP6」という）を得た。

【0044】以上の共重合体の第一段重合終了時にサンプリングしたポリプロピレン部について、XI、IP、NおよびNrを測定した。その結果を表2に示す。なお、IPの測定条件は以下のとおりである。

測定器 日本電子社製 JNM-GSX400
測定モード : プロトンデカップリング法
パルス幅 : 8.0μs
パルス繰返時間 : 3.0s
積算回数 : 20000回
溶媒 : 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼンの混合
溶媒 (75/25重量%)
内部循環 : ヘキサメチルジシロキサン
試料濃度 : 300mg/3.0ml溶媒
測定温度 : 120℃

【0045】

【表3】

BPPの種類	XI (重量%)	IP (%)	N (-)	N _r (重量%)
BPP1	99.5	99.6	886	88
BPP2	99.6	99.5	736	78
BPP3	99.5	99.4	784	82
BPP4	99.4	99.4	658	73
BPP5	98.5	97.7	211	1以下
BPP6	98.8	98.8	301	6

【0046】また、第二段で得られた各エチレン-プロピレン共重合体部について、NMRスペクトルと2サイトモデルの解析により、FP、Pr、PnおよびCSD

を求めた。その結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

BPPの 種類	共重合体 (b) 割合 (重量%)	FP (モル%)	P ₀ (モル%)	P ₁₁ (-)	CSD (-)
BPP1	8	50	74.8	0.54	3.51
BPP2	6	47	71.2	0.52	3.00
BPP3	38	59	77.4	0.66	3.20
BPP4	16	52	75.8	0.61	3.31
BPP5	22	52	62.1	0.75	1.77
BPP6	42	50	75.0	0.71	2.75

【0048】さらに、造粒剤としてp-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩を用いた。

【0049】実施例1～7、比較例1～4

表5に種類および配合量が示されているBPPおよび造粒剤ならびに安定剤としてジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.05重量%、ペンタエリスリチル-アトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] 0.10重量%およびカルシウムステアレート 0.10重量%を配合し、川田製作所社製スーパーミキサー (SMV20型) を用いて混

合し、ナカタニ機械社製二軸押出機 (AS30型) を用いてペレット化した。得られた各ペレットを東芝機械社製射出成形機 (IS-170FII) を用いて、温度220℃、金型冷却温度50℃で各試験片を作製した。得られた試験片を相対湿度50%、温度23℃の恒温室に2日放置後、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き)、落錐衝撃強度、荷重たわみ温度およびロックウェル硬度を測定した。得られた結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

Table 5

	BPPの 種類	造粒剤 配合量 (重量%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット衝撃強度 (ノッチ付) (kg・cm/cm)		落錐衝撃強度 -20℃ (kg・cm)	荷重 たわみ温度 (℃)	ロックウェル 表面硬度 (Rスケール)	表面光沢度 (%)
				23℃	-20℃				
実施例1	BPP1	-	16300	7.1	4.2	246	128	96	59
" 2	BPP2	-	14800	7.1	4.2	234	128	94	59
" 3	BPP3	-	16300	6.9	4.1	246	129	97	59
" 4	BPP4	-	14400	7.3	4.7	257	126	92	58
" 5	BPP1	0.4	17300	7.0	4.1	237	135	100	64
" 6	BPP2	0.4	16800	6.9	4.1	222	136	99	63
" 7	BPP4	0.2	18300	7.1	4.6	241	135	98	61
比較例1	BPP5	-	11600	5.3	3.1	165	110	90	51
" 2	BPP6	-	12800	6.3	3.0	190	119	93	53
" 3	BPP5	0.4	13400	6.4	3.0	162	115	92	64
" 4	BPP6	0.4	14800	5.3	3.2	178	125	94	55

【0051】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性、耐熱性および表面硬度に優れるので、特に自動車部品、電気・電子部品、包装材料分野などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリプロピレンのメチル領域における核磁気共鳴スペクトルの例である。

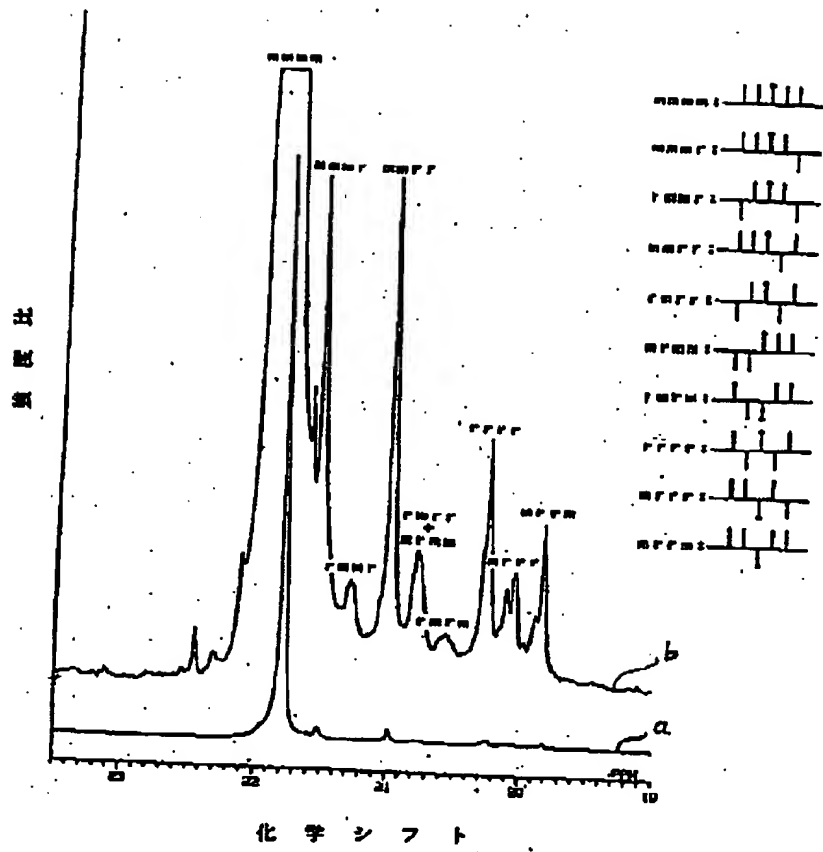
【図2】エチレン-プロピレン共重合体の核磁気共鳴スペクトルの例である。

【図3】ポリオレフィンにおける連鎖分布由来の各炭素の名称を示す図である。

【符号の説明】

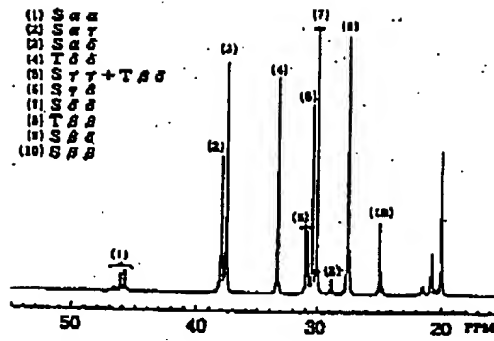
a ... スペクトル図
b ... aの拡大図

【図1】

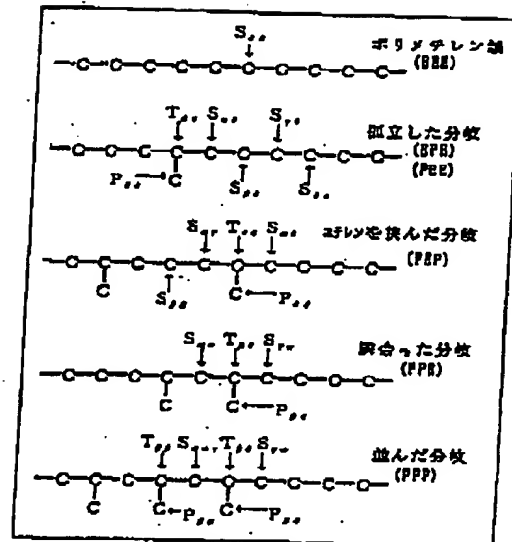


ポリプロピレンのメチル領域における核磁気共鳴スペクトル

【図2】

図1 EPR の¹³C-NMR スペクトル

【図3】



連鎖分布由来の各炭素の名称

(S=メチレン、T=メチン、P=メチル)